

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-10126

⑯ Int.Cl.⁴
C 08 G 12/32識別記号
CHJ
CHK庁内整理番号
6561-4J

⑮ 公開 昭和62年(1987)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑯ 発明の名称 微小球状硬化メラミン樹脂粒子及びその製造法

⑰ 特願 昭60-148666

⑰ 出願 昭60(1985)7月5日

⑰ 発明者 浅見 圭一	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑰ 発明者 越後 良彰	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑰ 発明者 山尾 瞳矩	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑰ 発明者 末松 義之	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑰ 発明者 石倉 正	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑰ 発明者 四手井 律子	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑰ 出願人 ユニチカ株式会社	尼崎市東本町1丁目50番地	

明細書

1. 発明の名称

微小球状硬化メラミン樹脂粒子及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 表面の一部または全部が実質的に水に不溶性の無機塩類で被覆されており、かつ粒径が $500 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする微小球状硬化メラミン樹脂粒子。
- (2) 実質的に水に不溶性の無機塩類が、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムからなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の微小球状硬化メラミン樹脂粒子。
- (3) 水性媒体中で塩基性触媒と実質的に水に不溶性の無機塩類の存在下にメラミンとアルデヒド類とを反応させることを特徴とする、表面の一部または全部が実質的に水に不溶性の無機塩類で被覆されており、かつ粒径が $500 \mu\text{m}$ 以下である微小球状硬化メラミン樹脂粒

子の製造法。

- (4) 実質的に水に不溶性の無機塩類が、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムからなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第3項記載の微小球状硬化メラミン樹脂粒子の製造法。
- (5) フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムからなる群から選ばれた少なくとも1種を、メラミンに対して0.2～1.0 wt% 共存させる特許請求の範囲第4項記載の微小球状硬化メラミン樹脂粒子の製造法。
- (6) フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムからなる群から選ばれた少なくとも1種が、2種以上の水溶性の無機塩類を用いて反応系内で析出させたものである特許請求の範囲第4項または第5項記載の微小球状硬化メラミン樹脂粒子の製造法。
- (7) 水溶性の無機塩類が、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムからな

る群より選ばれた少なくとも1種と、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの塩化物、硫酸塩、硝酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第6項記載の微小球状硬化メラミン樹脂粒子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、熱不融性の極めて優れた機械的強度及び耐衝撃性を有する微小球状硬化メラミン樹脂粒子とその製造法に関するものである。

<従来の技術>

微小粉末化した硬化メラミン樹脂の最も一般的な製造法は、メラミン類とアルデヒド類とを塩基性触媒の存在下に反応させた後、硬化剤を加えて硬化させ、次いで粉碎するものである。しかしながら、このような方法では粉碎工程を要するうえ、得られる粉末形状が不定形で、しかも粒度分布が広いという問題があった。

粉碎によるこれらの問題を解決する目的で、エ

マルジョン重合中に硬化反応を行いつつ微細粒子を製造する方法が提案された。例えば特公昭32-5743号公報には、メラミンとホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下にpH5~7、温度65~75℃で管理しつつ反応せしめ、縮合反応が進行して透明な水溶液が混濁を開始した瞬間に多量の水を急激に加えて放置することにより硬化した微細球状硬化メラミン粒子を製造する方法が、また特公昭43-29159号公報には、水性媒体中に親水性高分子保護コロイドの存在下に、メラミンとホルムアルデヒドとをpH6.0~8.0にコントロールしつつ反応せしめる微細球状硬化メラミン粒子の製造法が、さらにまた特開昭50-45852号公報には、ベンゾグアナミン、メラミン、ホルムアルデヒドの3成分をpH5~10にて反応させた初期反応物を、親水性高分子保護コロイドを用いて乳化せしめ、次いで酸等の硬化剤を加えて40~60℃で硬化せしめるベンゾグアナミンを主成分とする微細硬化樹脂の製造法が開示されている。

<本発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、従来公知のエマルジョン重合法による微小硬化メラミン樹脂の製造法には次の様な問題があり、改善が望まれていた。

例えば、特公昭32-5743号公報の方法では、粒子径がpHと希釈水の添加時期に大きく左右されるため、pHの極めて狭い範囲のコントロールと希釈水の添加時期の厳重な管理が必要であり、均一な製品を繰り返し安定に製造することが極めて困難である。また、特公昭43-29159号公報の方法も、極めて狭い範囲のpHのコントロールを要するばかりでなく、親水性の有機高分子の保護コロイドを用いるため、反応中の微細粒子の二次凝固が避けられず、粉碎工程が必要である。

これらの方法が極めて厳重な反応のコントロールを必要としながら、なおかつ安定に微細球状硬化粒子を得難いのは、メラミンとホルムアルデヒドの縮合反応速度が大きいためとされている。

この改善をねらった特開昭50-45852号

公報では、メラミンに対し過剰のベンゾグアナミンを使用すると共に、反応を初期反応と硬化反応の二段階に分けてコントロールするものである。この方法で得られる硬化樹脂はベンゾグアナミンの比率が大きいため、もはやメラミン樹脂ではなく、ベンゾグアナミン樹脂と呼ぶべきものであり、メラミンに較べて高価なベンゾグアナミンを使用するためコストが高くなるうえ、製造操作も複雑である。さらにまた、親水性高分子の保護コロイドを使用するため、硬化反応中の粒子の二次凝固が避けられず、粉碎工程も必要である。

本発明は、以上のごとき従来の問題を解決したものである。すなわち、本発明の第1の目的は、表面の一部または全部が実質的に水に不溶性の無機塩類で被覆された微小球状硬化メラミン樹脂粒子を提供するものである。本発明の第2の目的は、微小球状硬化メラミン樹脂粒子を容易に製造する方法を提供するものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、このような問題点を解決すべく

鋭意研究の結果、エマルジョン重合時に特定の無機塩類をエマルジョン安定剤として用いることにより上記目的を達し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、表面の一部または全部が実質的に水に不溶性の無機塩類で被覆されており、かつ粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする微小球状硬化メラミン樹脂粒子及び、水性媒体中で塩基性触媒を実質的に水に不溶性の無機塩類の存在下にメラミンとアルデヒド類とを反応させることを特徴とする、表面の一部または全部が実質的に水に不溶性の無機塩類で被覆されており、かつ粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である微小球状硬化メラミン樹脂粒子の製造法である。

以下、さらに本発明を詳細に説明する。

本発明にいう実質的に水に不溶性の無機塩類とは、 25°C における水に対する溶解度が $0.2\text{ g}/\text{g}$ 以下の無機塩類をいい、例えばフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸

バリウム、リン酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化鉄等が挙げられ、特にフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウムが好ましい。

本発明に係る微小球状硬化メラミン樹脂粒子は、粒子表面に前記の実質的に水に不溶性の無機塩類を被覆せしめてなるものであるが、以下にその実施態様について説明する。

第1図は、本発明微小球状硬化メラミン樹脂粒子の構造の一例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、粒子表面に極めて微細な実質的に水に不溶性の無機塩類が沈着し、粒子表面を覆っている。この実質的に水に不溶性の無機塩類の粒子表面への被覆は、後述するごとく、水性媒体中でメラミンとアルデヒド類とを塩基性触媒の存在下で反応させるに際し、実質的に水に不溶性の無機塩類を共存せしめて形成されるが、実質的に水に不溶性の無機塩類の添加量等を適宜変更することにより、所望の被覆量とすることができる。

そして、前記実質的に水に不溶性の無機塩類が被覆された本発明の微小球状硬化メラミン樹脂粒子は、第1図に示すごとく、その粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小球状を呈する。すなわち、本発明の微小球状硬化メラミン樹脂粒子は、従来の粉末状あるいは粒状のものと異なり、各粒子が微小球状であり、粒子の融着は見られない。このように、本発明の硬化メラミン樹脂粒子が微小球状を呈し融着が見られないのは、後述する製造法において形成される実質的に水に不溶性の無機塩類の被覆が樹脂製造時の融着を防止するためと推定される。

かくして、上記構成よりなる本発明の微小球状硬化メラミン樹脂粒子は、粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小球状粒子であるから、使用時の取り扱いが容易である。

次に、本発明の微小球状硬化メラミン樹脂粒子の製造法について説明する。

まず、本発明方法は水性媒体中でメラミンとアルデヒド類とを塩基性触媒の存在下で反応させるに際し、該反応系に実質的に水に不溶性の無機塩

類を共存せしめて反応させる。本発明においては、メラミンの一部をグアニジン、シアノメラミン等のメラミン同族体やベンゾグアナミン等に置き換えることもでき、それらの一種あるいは二種を混合して用いることができる。また、本発明で用いられるアルデヒド類としては、例えばホルマリンまたはパラホルムアルデヒドのいずれの形態のホルムアルデヒドはもとより、フルフラール等が挙げられ、アルデヒド類のメラミンに対するモル比は $1 \sim 2$ 、特に $1.1 \sim 1.4$ が好ましい。

実質的に水に不溶性の無機塩類としては、上述したごとくフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム等が好ましく、その量はメラミンに対して $0.2 \sim 1.0\text{ wt\%}$ 、特に $0.5 \sim 3.5\text{ wt\%}$ が好ましい。なお、実質的に水に不溶性の無機塩類を添加するには、前記のごとく実質的に水に不溶性の無機塩類を直接添加してもよく、また反応時にかかる実質的に水に不溶性の無機塩類が生成されるような2種以上の水溶性無機塩類を添加してもよい。すなわち、例えばカルシウム、

マグネシウム、ストロンチウムのフッ素化合物に代えて、水溶性の無機塩類の一方にフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種と他方にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの塩化物、硫酸塩、硝酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種とを添加して、反応時にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムのフッ素化合物を生成させるようにすることもできる。

また、本発明方法で使用される塩基性触媒としては、通常のメラミン樹脂製造に用いられる塩基性触媒が使用でき、例えばアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミン等のアルキルアミン等が挙げられる。これら塩基性触媒のメラミンに対するモル比は0.02～0.2が好ましい。

本発明の反応は水性媒体中で行われるが、この場合の水の仕込量としては、例えば樹脂の固形分濃度が30～70wt%，好ましくは50～60wt%となるようにすることが望ましい。本発明の反

応は、例えば攪拌下で昇温速度0.5～1.5℃/min、好ましくは0.8～1.2℃/minで、温度を徐々に上昇せしめ、反応温度70～90℃、好ましくは83～87℃で60～150分、好ましくは80～110分間反応させる。このようにして反応せしめた後、反応物を40℃以下に冷却すると、メラミン樹脂の安定な固形状の水性エマルジョンが得られる。

次に、この水性エマルジョンを濾過または遠心分離等の常法に従って固液を分離した後、洗浄して乾燥すれば、表面が実質的に不溶性の無機塩類で被覆された粒径が500μm以下の本発明の固形の微小球状硬化メラミン樹脂粒子が得られる。

なお、本発明方法は連続法またはバッチ法のいずれでも行うことができるが、通常はバッチ法で行われる。

本発明方法では、メラミンとアルデヒド類を水性媒体中にて実質的に水に不溶性の無機塩類と塩基性触媒の存在下に反応させるにあたり、必要に応じてリン等の難燃剤、タルク等の充填剤などの

種々の添加剤を共存せしめることができる。

上記のごとくして本発明方法によって得られる硬化メラミン樹脂は、サラサラとした融着のない微小球状固形粒子であり、その粒径が500μm以下で、大部分が100μm以下であり、従来法によって製造される硬化メラミン樹脂粒子に比べて、粒度分布が狭いという傾向がある。

<実施例>

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

1ℓの3つ口フラスコに、メラミン200g、37wt%ホルマリン150g、水70g、ヘキサメチレンテトラミン18g、塩化カルシウム8.4gを攪拌しながら投入し、均一な溶液とし、この溶液に攪拌下でフッ化カリウム5.8gを添加し、60分間で85℃に上昇させ、同温度で240分間反応させて微小球状硬化メラミン樹脂のエマルジョンを得た。

次に、フラスコ内容物を30℃に低下せしめ、

0.5ℓの水を添加した後、上澄み液を除去し、下層の微小球状化した樹脂粒子を水洗し風乾した。次いで、これを50～60℃で24h乾燥して、水に不溶性の無機塩類で表面を被覆された平均粒径約10μmの微小球状樹脂粒子を得た。この粒子の電子顕微鏡写真は、第1図と同様の形状と表面状態を呈していた。

比較例1

特開昭50-45852号公報記載の方法に従ってメラミン樹脂粒子を製造した。

すなわち、1ℓの3つ口フラスコに、メラミン90g、37wt%ホルマリン130g、1.0wt%炭酸ナトリウム水溶液0.52gを仕込み、攪拌しながら94～95℃の温度で5時間反応させたところゲル化がおこり、ポリビニルアルコール（重合度50.0）8gを水7.50gに溶解して得た水溶液を添加しても乳化がおこらず、全体が硬化して微小粒子が得られなかった。

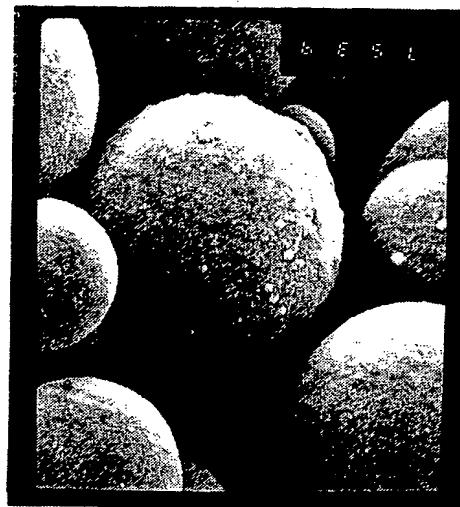
<発明の効果>

本発明の製造法によれば、極めて容易に安定して微小球状硬化メラミン樹脂粒子が得られるものである。本発明の微小球状硬化メラミン樹脂粒子は、表面の一部または全部が実質的に水に不溶性の無機塩類で被覆され、粒子形状が球形であること、粒径が $500\mu\text{m}$ 以下で揃っていること、有機物質であるため真比重が無機質に比べて小さいこと、有機物質とのなじみが良いこと、機械的強度や耐衝撃性に優れていることなどの特長があり、その特長を活かして、熱可塑性プラスチックやゴムの補強剤、充填剤、熱硬化性樹脂の充填剤、繊維のマット化剤、フィルムのスリップ向上剤などに用いられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の微小球状硬化メラミン樹脂粒子の構造の一例を示す電子顕微鏡写真（倍率：3000倍）である。

第 | 圖



特許出願人 ユニチカ株式会社

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62010126 A**

(43) Date of publication of application: **19.01.87**

(51) Int. Cl

C08G 12/32
C08G 12/32

(21) Application number: **60148666**

(22) Date of filing: **05.07.85**

(71) Applicant: **UNITIKA LTD**

(72) Inventor: **ASAMI KEIICHI
ECHIGO YOSHIAKI
YAMAO MUTSUNORI
SUEMATSU YOSHIYUKI
ISHIKURA TADASHI
SHITEI RITSUKO**

**(54) MICROSPHERICAL CURED MELAMINE RESIN
PARTICLE AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To facilitate the formation of the titled resin particles surface-treated with a water-insoluble inorganic salt and being excellent in infusibility, etc., by reacting melamine with an aldehyde in the presence of a basic catalyst and a water-soluble inorganic salt in an aqueous medium.

CONSTITUTION: Melamine is reacted with an aldehyde (e.g., formalin) in an aqueous medium in the presence of a basic catalyst (e.g., aqueous ammonia or

hexamethylenetetramine) and a water-insoluble inorganic salt (e.g., calcium fluoride or magnesium fluoride). In this way, microspherical cured melamine resin particles whose surfaces are coated at least partially with the inorganic salt and which have a particle diameter $\leq 500\mu\text{m}$, a true density lower than that of an inorganic substance, a good affinity for an inorganic substance and excellence in mechanical strength, impact resistance, etc., is obtained. These resin particles can be suitably used as a reinforcement, filler or the like for thermoplastic plastics, rubbers, etc.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio